

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/79030 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/46, 3/48 (74) Anwalt: BARTELS UND PARTNER; Lange Strasse 51, D-70174 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05287 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juni 2000 (08.06.2000) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 28 047.9 19. Juni 1999 (19.06.1999) DE
- (71) Anmelder und
(72) Erfinder: HOFFACKER, Gerhard [DE/DE]; Riedstrasse 23, D-73553 Alfdorf (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BATH SYSTEM FOR GALVANIC DEPOSITION OF METALS

(54) Bezeichnung: BADSYSTEM ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON METALLEN

(57) Abstract: The invention relates to a bath system for galvanic deposition of metals containing at least one metal, especially in the form of a precious metal and/or precious metal alloy in the form of a water-soluble salt, at least one water-soluble protein and/or at least one water-soluble sulfonic acid and at least one water-soluble nitrate-containing substance and at least one water-soluble surface-active agent and at least one vitamin. The inventive bath system makes it possible to galvanostatically apply high quality layers with uniform quality, whereby the bath system can be kept free of harmful substances such as cyanides, sulfites and hard complexing agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Badsystem zur galvanischen Abscheidung von Metallen enthaltend mindestens ein Metall, insbesondere in Form eines Edelmetalles und/oder einer Edelmetall-Legierung in Form eines wasserlöslichen Salzes, mindestens einen wasserlöslichen Eiweissstoff und/oder mindestens eine wasserlösliche Sulfonsäure und mindestens einen wasserlöslichen nitrohaltigen Stoff und mindestens ein wasserlösliches Tensid und mindestens ein Vitamin. Mit dem erfindungsgemässen Badsystem lassen sich hochwertige Schichten gleichbleibender Qualität galvanostatisch auftragen, wobei das Badsystem freigehalten werden kann von schädlichen Stoffen, wie Cyaniden, Sulfiten und harten Komplexbildnern.

WO 00/79030 A1

Badsystem zur galvanischen Abscheidung von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Badsystem zur galvanischen Abscheidung von Metallen.

- Galvanische Bäder zur Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetall-
- 5 Legierungen sind sowohl für die Anwendung im dekorativen als auch technischen Bereich schon lange bekannt. Die löslichen Edelmetallverbindungen, die in überwiegendem Maße verwendet werden, sind auf Cyanidbasis (Kaliumgoldcyanid, Kaliumsilbercyanid), Sulfitbasis (Goldsulfitkomplexe) basierend oder enthalten Ammonium (Palladiumkomplexe). Zur Komple-
- 10 xierung und Stabilisierung der Systeme werden entweder ein Überschuß des Salzbildners (Cyanid, Sulfit), an Ammonium sowie sogenannte harte Komplexbildner (Derivate der Amino- oder Nitriloessigsäure etc.) oder Kombinationen hieraus gewählt.
- 15 Systeme, die Cyanide enthalten, sind in der Regel zwar wegen ihrer Stabilität auch bei erschwerten Einsatzbedingungen bekannt, sind aber aufgrund ihrer Toxizität erhebliche Gefahrenquellen. Da ein erhebliches Interesse daran besteht, die gefährlichen Cyanide zu ersetzen, wurden auf dem Ge-

biet der Edelmetallbäder dahingehend kontinuierlich weitere Anstrengungen unternommen.

- So wurde bereits die Verwendung von Sulfit bei Goldbädern oder Thiosulfat bei Silberbädern beschrieben. Diese Systeme bereiten jedoch bezüglich der Stabilität große Schwierigkeiten. Sulfit initiiert auch in komplexierten Lösungen die Selbstreduktion von Edelmetallen, wie beispielsweise Gold. Thiosulfat in Silberbädern kann wegen der geringeren Komplexbildungsstärke photochemische Reaktionen freier Silberionen nicht verhindern. Eine zusätzliche Dosierung von Komplexbildnern, wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure oder deren Derivate verlangsamen den Reaktionsprozeß zwar, können ihn aber nicht verhindern. Zudem ist eine strenge Kontrolle des Arbeits-pH-Wertes erforderlich, so daß bei der Aufarbeitung von Spülwässern und aufgebrauchten Bädern ein deutlicher Mehraufwand notwendig wird. So wird bei der DE-OS-38 05 627 ein Goldsulfitkomplex eingesetzt, wobei für das Bad als weitere Bestandteile gesundheitsschädliche Pyridinverbindungen angegeben werden sowie das Nervengift Antimon.
- Alle bisher bekannten, der Fachwelt zur Verfügung stehenden Badsysteme, die statt Cyanid mit Ersatzstoffen betrieben wurden und werden, haben sich wegen des schwierigen Handlings technisch nicht durchsetzen können. So wurde in der WO 92/07975 zwar bereits vorgeschlagen, als Komplexbildner für Palladium resp. Silber Aminoessigsäure und speziell Glycin zu verwenden; allein es handelt sich bei der dahingehenden Badlösung um einen aufwendigen Sonderfall bei der Metallabscheidung und als sog. potentiostatisches Abscheidungsverfahren ist es nicht mit den als galvanostatisch bezeichneten üblich eingesetzten Abscheidungsverfahren vergleichbar. Die potentiostatische Abscheidung verlangt unbedingt eine Trennung von Anolyt und

Katolyt über eine Membran, so daß dieses bekannte Verfahren für den kontinuierlichen industriellen Einsatz nicht brauchbar ist. Im übrigen würde die alleinige Verwendung von Glycin bei einem galvanostatischen Badverfahren auch nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen.

5

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, wässrige Badsysteme zur galvanischen Abscheidung von Metallen, insbesondere von Edelmetallen und deren Legierungen, zu entwickeln, die bei stabiler Arbeitsweise sowohl für die dekorative als auch die technische Anwendung geeignet sind und hochwertige Schichten gleichbleibender Qualität bei galvanostatisch arbeitenden Prozessen ermöglichen, wobei das Badsystem frei von schädlichen Stoffen, wie Cyaniden, Sulfiten und harten Komplexbildnern, ist. Ferner soll die Anzahl der zur Komplexierung der einzelnen Metalle erforderlichen Salzbildner so gering wie möglich gehalten werden.

15

Eine dahingehende Aufgabe wird durch ein Badsystem mit den Merkmalen des Anspruches 1 in seiner Gesamtheit gelöst.

20 Es ist für einen Fachmann auf dem Gebiet galvanischer Bäder überraschend, daß, sofern das Badsystem nach dem Anspruch 1

- mindestens ein Metall, insbesondere in Form eines Edelmetalles und/oder einer Edelmetall-Legierung in Form eines wasserlöslichen Salzes,
- 25 - mindestens einen wasserlöslichen Eiweißstoff und/oder
- mindestens eine wasserlösliche Sulfonsäure und
- mindestens einen wasserlöslichen nitrohaltigen Stoff und
- mindestens ein wasserlösliches Tensid und
- mindestens ein Vitamin

enthält, er ein hochwirksames, stabil arbeitendes Abscheidesystem erhält, das frei von Cyaniden, Sulfiten und harten Komplexbildnern gehalten werden kann. Insofern ist das erfindungsgemäße Badsystem ökologisch unbedenklich einsetzbar. Das erfindungsgemäße Badsystem wird auch höchsten
5 Umwelt- und Entsorgungsansprüchen gerecht.

Das Badsystem nach dem geltenden Hauptanspruch ermöglicht darüber hinaus den Zusatz verschiedener Legierungsmetalle, so daß ein breites Spektrum an Legierungszusammensetzungen erreichbar ist. Das Badsystem
10 zeichnet sich darüber hinaus durch eine hohe Qualität der abgeschiedenen Schichten aus bei einfachster Handhabung. Ferner sind hohe Stromausbeuten möglich, so daß die Energieeinsatzmengen reduzierbar sind und mithin die Kosten. Das erfindungsgemäße Badsystem ist wenig von Schwankungen der Badbestandteile abhängig und läßt sich je nach den Einzelanforderun-
15 gen leicht durch entsprechende Additive ergänzen. Ferner weist das Badsystem eine hohe Lebensdauer auf.

Vorzugsweise werden als Lieferant für die Eiweißstoffe Eiweißaminosäuren mit ihren Derivaten (Abkömmlingen) und ihren Salzen eingesetzt sowie
20 zusätzlich oder alternativ Sulfonsäuren mit ihren Derivaten (Abkömmlingen) und ihren Salzen.

Die angesprochenen Eiweißaminosäuren können im Molekül neben einer oder mehrerer Aminogruppen auch eine oder mehrere Mercaptogruppen
25 aufweisen. Beispiele für dahingehende Eiweißaminosäuren sind Glycin, Alanin, Cystein und Methionin.

Die genannten Sulfonsäuren können im Molekül eine oder mehrere Alkylgruppierungen und/oder eine oder mehrere Aminogruppierungen enthalten.

Beispiele für dahingehende Sulfonsäuren sind insbesondere Amidosulfonsäure, Methansulfonsäure sowie Äthansulfonsäure.

5 Zur Stabilisierung und Komplexierung des Badsystems haben sich besonders wasserlösliche Nitroverbindungen als Säuren und/oder deren Derivate und/oder deren Salze als günstig erwiesen. Die angesprochene Nitroverbindungen können mindestens eine Nitrogruppe, einen Carbonsäurerest und/oder Sulfonsäurerest besitzen. Beispiele für dahingehende Nitrosäuren sind 3-Nitrophthalsäure, 4-Nitrophthalsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäuren.

10

Zur weiteren Stabilisierung der Systeme können wasserlösliche Stickstoffverbindungen als Säuren und/oder deren Derivate und/oder deren Salze eingesetzt werden. Die eingesetzten Stickstoffverbindungen enthalten mindestens eine Aminogruppe und/oder einen Carbonsäurerest und/oder Sulfonsäurerest. Beispiele für diese Stickstoffverbindungen sind Nicotinsäure, deren Derivate und/oder Salze und/oder Bernsteinsäure, deren Derivate und/oder Salze, vorzugsweise deren Amid- oder Sulfoverbindungen.

15

Als besonders vorteilhaft haben sich als Tenside wasserlösliche Derivate der Bernsteinsäure, vorzugsweise ihre Ester, erwiesen. Als Vitamingruppe wird insbesondere Nicotinsäureamid eingesetzt, das dem Vitamin-B-Komplex, insbesondere dem Vitamin-B₃, zugerechnet wird.

20

Als Glanzbildner können systemgerecht Sulphonderivate eingesetzt werden, die an der Sulfongruppe eine oder zwei Aromatreste aufweisen, an deren Kern Teilsubstitution des kohlenstoffgebundenen Wasserstoffs durch Metall, Nitrogruppen, Aminogruppen sowie Halogene vorliegen kann.

25

Es ist für einen Fachmann auf diesem Gebiet überraschend, daß er durch den Einsatz von Tensiden sowie von Vitaminen die bekannten Bäder schadstofffrei, insbesondere cyanidfrei halten kann und dennoch zu verbesserten Ergebnissen kommt, insbesondere zu erhöhten Abscheidungsraten bei vergleichbarem oder niedrigerem Stromeinsatz. Darüber hinaus werden gegenüber den bekannten Badsystemen verbesserte Oberflächen auch im Hinblick auf ihr Glanzbild erhalten.

Ein nach der Erfindung konzipiertes Goldbad zur Abscheidung von Feingold enthält das Gold beispielsweise als Eiweißaminosäurederivat der Verbindungsklasse a), vorzugsweise in der Form eines Goldcystein-Komplexes, wobei die Goldkonzentration zwischen 0,5 und 30 g/l Bad, vorzugsweise zwischen 1 und 10 g/l Bad, liegt. Der pH-Wert des Bades kann zwischen 7 und 14, vorzugsweise zwischen 8 und 12, insbesondere zwischen 9 und 10, eingestellt werden. Die Einstellung und Stabilisierung des pH-Wertes kann mit Boratpuffer, Phosphatpuffer, Citratpuffer oder anderen in der Galvanotechnik üblichen Puffersystemen erfolgen. Die Arbeitstemperatur eines dahingehenden Bades wird zwischen 20°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 60°C, eingestellt. Die anwendbare kathodische Stromdichte liegt zwischen 0,1 A/dm² und 15 A/dm², vorzugsweise zwischen 0,5 A/dm² und 5 A/dm².

Das beispielshafte Goldbad nach dem erfindungsgemäßen Badsystem konzipiert enthält zur Abscheidung des Feingoldes einen Überschuß des verwendeten Eiweißaminosäurederivates und kann zur Stabilisierung neben den angesprochenen Sulfonsäuren eine der aufgezeigten Nitrosäuren enthalten und/oder zusätzlich eine wasserlösliche Stickstoffverbindung. Diese wasserlösliche Stickstoffverbindung kann neben der Komplexierung des Goldes in einem weiten pH-Bereich vorzugsweise die Komplexierung ge-

gegebenenfalls vorhandener Legierungsmetalle übernehmen. Bei der zugesetzten wasserlöslichen Stickstoffverbindung handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine heterocyclische organische Verbindung. Diese heterocyclische organische Verbindung kann vorzugsweise aus aromatischem Hetrocyclen bestehen. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch dabei Amide der Nicotinsäure herausgestellt. Als zusätzliche Stabilisierungsmittel können auch Amide der Bernsteinsäure zugesetzt werden.

Ein nach der Erfindung hergestelltes Silberbad zur Abscheidung von Feinsilber enthält das Silber beispielsweise als Sulfonat der Verbindungsklasse b), vorzugsweise in der Form von Silbermethansulfonat, wobei die Silberkonzentration zwischen 0,5 und 60 g/l Bad, vorzugsweise zwischen 2 und 40 g/l Bad, liegt. Zur Stabilisierung kann das Bad zusätzliche Anteile an dem verwendeten Sulfonat enthalten. Zur Komplexierung des freien Silbers und zum Schutz gegen photometrische Reaktion wird dem erfindungsgemäßen Bad mindestens eine wasserlösliche Eiweißaminosäure-Verbindung der Verbindungsklasse a) zugesetzt. Die wasserlösliche Eiweißaminosäureverbindung ist im Überschuß zum stöchiometrischen Verhältnis zum Silber vorhanden.

Zur weiteren Stabilisierung des Bades kann dem erfindungsgemäßen Badsystem zusätzlich mindestens eine wasserlösliche organische Stickstoffverbindung zugesetzt werden. Diese wasserlösliche Stickstoffverbindung kann neben der Komplexierung des Silbers in einem weiten pH-Bereich vorzugsweise die Komplexierung gegebenenfalls vorhandener Legierungsmetalle übernehmen. Bei der zugesetzten wasserlöslichen Stickstoffverbindung handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine heterocyclische organische Verbindung. Diese heterocyclische organische Verbindung kann vorzugsweise aromatisches Hetrocyclen sein. Besonders vorteilhaft haben sich

dabei Amide der Nicotinsäure erwiesen. Als zusätzliche Stabilisierung können auch Amide der Bernsteinsäure zugesetzt werden.

Der pH-Wert des Bades kann zwischen 7 und 14, vorzugsweise zwischen 8
5 und 12, insbesondere zwischen 9 und 10 eingestellt werden. Die Einstellung und Stabilisierung des pH-Wertes kann mit Boratpuffer, Phosphatpuffer, Citratpuffer oder anderen in der Galvanotechnik üblichen Puffersystemen erfolgen. Die Arbeitstemperatur eines dahingehenden Bades liegt zwischen 10°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C. Die an-
10 wendbare kathodische Stromdichte kann zwischen 0,1 A/dm² und 15 A/dm², vorzugsweise zwischen 0,5 A/dm² und 5 A/dm² eingestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist, daß in den erfindungsgemäßen Silberbädern Substrate aus Messing direkt beschichtet werden können. Die bisher erforderliche Vorversilberung von Messingsubstraten in Vorsilberbädern kann mithin
15 entfallen und somit ein kompletter Arbeitsvorgang eingespart werden.

Den erfindungsgemäßen Bädern zur Abscheidung von Feinüberzügen an Edelmetallen können in bekannter Weise Legierungsmetalle zugesetzt werden. Als Legierungsmetalle kommen alle bekannten Metalle des Periodensystems in Betracht, die mit dem jeweiligen Edelmetall zusammen aus einer wässrigen Lösung abscheidbar sind. Insbesondere sind dies die oben genannten Edelmetalle Gold, Silber, Palladium und Kombinationen dieser Edelmetalle untereinander. Als Legierungsmetalle für Gold kommen ferner
20 vorzugsweise Kupfer, Zink, Zinn, Eisen und Wismut in Betracht. Als Legierungsmetalle für Silber haben sich besonders Zinn und Wismut als vorteilhaft erwiesen.

Nach den erfindungsgemäßen Bädern können bei Legierungsabscheidungen die einzelnen Legierungspartner durch An- bzw. Abreicherung in den Bädern in Anteilen zwischen 0 und 100 % galvanisch abgeschieden werden.

5

Im folgenden wird anhand zweier Ausführungsbeispiele das schadstoffarme bis schadschofffreie wässrige System zur galvanischen Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetall-Legierungen näher vorgestellt.

- 10 Die in den nachstehenden Beispielen aufgeführten Badbestandteile wurden dabei in den angegebenen Mengen gelöst und die Lösung mit entionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Bei den in den einzelnen Beispielen angegebenen Badparametern wurden Prüflinge mit dem entsprechenden Metall bzw. der Metall-Legierung beschichtet.

15

Bad 1:

2 g/l Gold als Gold-Cystein-Komplex

5 g/l Methansulfonsäurelösung

- 20 (70 %ig, neutralisiert mit Kaliumhydroxidlösung)

5 g/l Cystein

20 g/l Borax

2 g/l 3-Nitrophthalsäure

20 g/l Bernsteinsäuresulfimid

- 25 5 g/l Nicotinsäureamid (Vitamin)

1 ml/l Tegotain 485 (handelsübliches Tensid, 1 %ige wässrige Lösung)

0,1 ml/l Glanzbildner (handelsübliches Sulphonderivat,

1 %ige wässrige Lösung)

Temperatur: 50 – 60°C

10

pH-Wert: 9,5 – 10,5

Stromdichte: ca. 0,5 A/dm²

Anoden: Platiniertes Titan

Prüfling: Versilberte Messingblechabschnitte gewinkelt

5

Die Prüflinge sind über die gesamte Oberfläche beschichtet. Die Farbe der metallischen Beschichtung entspricht der typischen Feingoldfarbe.

Bad 2:

10 10 g/l Silber als Silbermethansulfonat

5 g/l Methansulfonsäurelösung (70 %ig, neutralisiert mit Kaliumhydroxidlösung)

5 g/l Cystein

20 g/l Borax

15 2 g/l 2-Nitrophthalsäure

25 g/l Nicotinsäureamid (Vitamin)

3 ml/l Tegotain 485 (handelsübliches Tensid, 1 %ige wässrige Lösung)

0,1 ml/l Glanzbildner (handelsübliches Sulphondirivat, 1 %ige wässrige Lösung)

20 Temperatur: 25 – 30°C

pH-Wert: 9,5 – 10,5

Stromdichte: ca. 1 A/dm²

Anoden: Feinsilber

Prüfling: Messingblechabschnitte gewinkelt

25

Die Prüflinge sind über die gesamte Oberfläche beschichtet. Die Farbe der metallischen Beschichtung entspricht der typischen Feinsilberfarbe.

Patentansprüche

1. Badsystem zur galvanischen Abscheidung von Metallen enthaltend:
 - 5 - mindestens ein Metall, insbesondere in Form eines Edelmetalles und/oder einer Edelmetall-Legierung in Form eines wasserlöslichen Salzes,
 - mindestens einen wasserlöslichen Eiweißstoff und/oder
 - mindestens eine wasserlösliche Sulfonsäure und
 - 10 - mindestens einen wasserlöslichen nitrohaltigen Stoff und
 - mindestens ein wasserlösliches Tensid und
 - mindestens ein Vitamin.
2. Badsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der jeweili-
 - 15 ge wasserlösliche Eiweißstoff als Bestandteil von wasserlöslichen Eiweißaminosäuren als Säure und/oder deren Derivate und/oder deren Salze vorliegt, die in einer Menge von 0,1 bis 150 g/l Bad vorhanden sind.
- 20 3. Badsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige wasserlösliche Sulfonsäure als Säure und/oder Derivat und/oder Salz in einer Menge von 0,1 bis 200 g/l Bad vorhanden ist.
- 25 4. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der jeweils wasserlösliche nitrohaltige Stoff als Säure und/oder in Derivatform und/oder in Salzform in einer Menge von 0,1 bis 200 g/l Bad, insbesondere von 0,1 bis 50 g/l Bad vorhanden ist.

5. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das jeweilige wasserlösliche Tensid in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l Bad vorhanden ist.
- 5 6. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vitamin Nicotinsäureamid eingesetzt ist.
7. Badsystem nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlösliches Sulfonderivat als Glanzmittel in einer Menge
10 von 0,001 bis 5 g/l Bad vorhanden ist.
8. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert unter Pufferung auf 7 bis 14, insbesondere auf 8 bis 12 eingestellt ist.
15
9. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Goldkonzentration in einem reinen Goldbad zwischen 0,5 bis 30 g/l Bad, vorzugsweise zwischen 1 bis 10 g/l Bad beträgt.
- 20 10. Badsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberkonzentration in einem reinen Silberbad 0,5 bis 60 g/l Bad, vorzugsweise zwischen 2 bis 40 g/l Bad beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 00/05287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D3/46 C25D3/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 07975 A (ALLMENDINGER THOMAS ;HASLER PHILIPP (CH)) 14 May 1992 (1992-05-14) cited in the application ---	
A	DE 38 05 627 A (WIELAND EDELMETALLE) 7 September 1989 (1989-09-07) cited in the application ---	
A	US 4 406 755 A (MORRISSEY RONALD J) 27 September 1983 (1983-09-27), ---	
A	US 4 673 472 A (MORRISSEY RONALD J ET AL) 16 June 1987 (1987-06-16) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/EP 00/05287

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9207975	A	14-05-1992	CH 681893 A	15-06-1993
DE 3805627	A	07-09-1989	AT 92545 T	15-08-1993
			AU 3185989 A	22-09-1989
			DE 58905133 D	09-09-1993
			WO 8908156 A	08-09-1989
			EP 0360848 A	04-04-1990
US 4406755	A	27-09-1983	DE 3307174 A	15-09-1983
			GB 2119402 A,B	16-11-1983
US 4673472	A	16-06-1987	DE 3706497 A	03-09-1987
			GB 2187204 A,B	03-09-1987
			NL 8700479 A	16-09-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05287

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C2503/46 C2503/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C250

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 07975 A (ALLMENDINGER THOMAS ;HASLER PHILIPP (CH)) 14. Mai 1992 (1992-05-14) in der Anmeldung erwähnt	
A	DE 38 05 627 A (WIELAND EDELMETALLE) 7. September 1989 (1989-09-07) in der Anmeldung erwähnt	
A	US 4 406 755 A (MORRISSEY RONALD J) 27. September 1983 (1983-09-27)	
A	US 4 673 472 A (MORRISSEY RONALD J ET AL) 16. Juni 1987 (1987-06-16)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9207975 A	14-05-1992	CH 681893 A	15-06-1993
DE 3805627 A	07-09-1989	AT 92545 T	15-08-1993
		AU 3185989 A	22-09-1989
		DE 58905133 D	09-09-1993
		WO 8908156 A	08-09-1989
		EP 0360848 A	04-04-1990
US 4406755 A	27-09-1983	DE 3307174 A	15-09-1983
		GB 2119402 A,B	16-11-1983
US 4673472 A	16-06-1987	DE 3706497 A	03-09-1987
		GB 2187204 A,B	03-09-1987
		NL 8700479 A	16-09-1987